

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-259869

(43)公開日 平成8年(1996)10月8日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	PSZ		C 0 9 D 11/00	PSZ
B 4 1 J 2/01			B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 M 5/00			C 0 9 D 11/02	PTK
C 0 9 D 11/02	PTK		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平7-91919

(22)出願日 平成7年(1995)3月27日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 木村 勲

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 前田 浩行

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 久保田 秀美

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54)【発明の名称】 水性インクセット、これを用いたインクジェット記録方法及び機器

(57)【要約】

【目的】 記録ドットの発色性等の記録特性を低下させることなく、普通紙記録におけるカラーブリーディングを解消し、記録ドットのエッジをよりシャープにし、且つ高品位な記録画像を得ることが出来る水性インクセット、これを用いたインクジェット記録方法及び機器類の提供。

【構成】 色材と液媒体とを含む液組成物からなる色相が異なるインクを少なくとも2種類含む水性インクセットにおいて、液媒体に不溶性の微粒子を含み、少なくとも1色のインク中にポリアクリル酸又はポリメタクリル酸が含まれ、且つ他の色のインク中に該ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸と混合されてゲルが生成される高分子材料が含まれていることを特徴とする水性インクセット、これを用いたインクジェット記録方法及び機器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 色材と液媒体とを含む液組成物からなる色相が異なるインクを少なくとも2種類含む水性インクセットにおいて、液媒体に対し不溶性の微粒子を含み、少なくとも1色のインク中にポリアクリル酸又はポリメタクリル酸が含まれ、且つ他の色のインク中に該ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸と混合されてゲルが生成される高分子材料が含まれていることを特徴とする水性インクセット。

【請求項2】 高分子材料が、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイド共重合体、ポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイドーポリエチレンオキサイド共重合体、ポリアクリルアミド、ポリ-N-アルキルアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、メチルセルロース及びヒドロキシアルキルセルロースの中から選択される1種類以上の水溶性高分子化合物を含む材料である請求項1に記載の水性インクセット。

【請求項3】 ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸、及びゲルを生成する高分子化合物のインク中における含有量が0.01~20wt%である請求項1に記載の水性インクセット。

【請求項4】 微粒子がコア/シェル構造を有し、且つコアが高架橋度のポリマーであり、シェルが表面変性可能な構造の有機微粒子である請求項1に記載の水性インクセット。

【請求項5】 微粒子がシリコーン変性アクリル酸エステル系のポリマーであり、且つ該ポリマーがコロイド分散されている請求項1に記載の水性インクセット。

【請求項6】 有機微粒子の直径が15~100nmである請求項4又は請求項5に記載の水性インクセット。

【請求項7】 色材と液媒体とを含むインクの液滴を記録信号に応じて記録ヘッドのオリフィスから吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、請求項1に記載の水性インクセットを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項8】 インクに熱エネルギーを作用させて液滴を吐出させて記録を行なう請求項7に記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】 インクに力学的エネルギーを作用させ液滴を吐出させて記録を行なう請求項7に記載のインクジェット記録方法。

【請求項10】 インクを収容したインク収容部、インクをインク滴として吐出させる為の記録ヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、該インクが請求項1に記載の水性インクセットである記録ユニット。

【請求項11】 インクを収容したインク収容部、インクをインク滴として吐出させる記録ユニットを備えたイ

ンクジェット記録装置において、請求項10に記載の記録ユニットが用いられていることを特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクを吐出口（オリフィス）から小液滴として吐出、飛翔させ、この小液滴を被記録材表面へ付着させて記録を行なうインクジェット記録において使用し、記録ドットのエッジをよりシャープにする水性インクセットに関し、特に、カラーブリーディングを実質的に解消した優れた水性インクセット、これを用いたインクジェット記録方法及び機器に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、インクジェット記録用のインクとしては、安全性及び臭気等の面から水性インクが主流であり、インクジェット用インクとしては、各種の水溶性染料や顔料を、水又は水と水溶性有機溶媒に溶解又は分散させ、更に必要に応じて、保湿剤、染料溶解助剤及び防かび剤等を添加したインクが知られている。又、インクジェット記録は、インクを毎秒数千滴以上のインク滴を吐出することが可能であり、高速記録が容易であること、騒音が少ないこと、カラー化が容易であること、高解像度化が可能であること、普通紙記録が可能であること等の多くの長所を持っており、数年来普及が目覚ましい。更に、近年パソコンの低価格化、高性能化及びGUI環境の標準化により、プリンター等の画像記録も、高発色、高品位、高堅牢性、高解像度記録及び高速記録の要求が高まり、記録ドットのエッジを鮮明にし、特に、混色滲み（ブリーディング）を少なくするという技術手段が提案されつつある。

【0003】従来より知られているブリーディングを抑制する手段としては、下記に挙げる種々の方法がある。先ず、第1の例として、米国特許5181045号明細書には、2色の境界部で混色させることによって、酸-アルカリ反応により染料を折出させ、ブリードを防止する方法が開示されている。具体的には、インクの1色の色材にpHによって溶解度が異なる染料を用い、例えばこれをアルカリ性にしておき、他の1色を、該染料が折出する様な酸性のpHにしておき、紙面上で2色のインク滴が接触した際にこれらのインクの境界部で染料が折出させることによって、ブリーディングが抑えられるというものである。

【0004】又、第2の例として、米国特許5198023号明細書に、黒のアニオン染料インクと黄色のカチオン染料インクとを、塩化カルシウム等の金属塩により沈澱させる方法が開示されている。これは、カラーブリードが特に黒色と黄色間で顕著に目立つことから、黄色インクにカチオン染料に加え、沈澱剤として金属塩を含有させておくことによって異色インクの境界でのブリー

ドを減少させる手法である。

【0005】更に、第3の例として、米国特許5211747号明細書には、高速定着、フェザリング及びブリーディングの防止手段として、水又はアルコール可溶の糊抜き剤（ポリオキシアルキレン誘導体、親水性ポリジメチルシロキサン及び脂肪族イミダゾリン誘導体等）をインク中に添加しておくことにより、インクを紙へ高速に浸透させて前記課題を解決することが開示されている。ここで、該糊抜き剤は紙のサイズ度を下げる働きがあるとされている。

【0006】一方、第4の例として、特開平5-194884号公報には、高分子コロイドとCMC（臨界ミセル濃度）以上の界面活性剤を含み、CMC以上の界面活性剤の添加により形成されるミセルへの染料の吸着作用と高分子コロイドの会合による染料分子の吸着効果により、ブリーディングを抑制することが開示されている。

【0007】又、第5の例として、M. Croucherらは、従来の均一系インクの問題点を指摘すると共に、将来のインクジェット用インクとして、ラテックスを利用した不均一系のインクを提案している（M.D.Croucher and M.L.Hair ; Ind.Eng.Chem.Res.1989,28,1712-1718 "Design Criteria and Future Directions in Ink jet Ink Technology"）。

【0008】更に、第6の例として、米国特許4246154号明細書には、染料で着色したビニルポリマーの微粒子をアニオン的に安定化させたインクが開示されている。又、米国特許4680332号明細書には、油性染料を含み、非イオン性安定剤が結合した水不溶性ポリマーを液媒体に分散させた不均一インクが開示されている。更に、米国特許5100471号明細書には、溶剤と、ポリマーコアと染料とが共有結合したシリカシェルからなる着色粒子とからなる水性インクが提案されている。該インクは、記録紙上でより鮮明な色が形成されること、温度に安定なこと、画像の耐水性が高いこと等の特徴を有している。

【0009】

【発明が解決しようとしている課題】しかしながら、上記第1に挙げた例では、染料の沈澱生成によりブリーディングを抑制している為、沈澱がインク滴中に浮遊してしまい、ブリーディング抑制の効果は少ない。又、第2に挙げた例では、インク中に塩化カルシウム等の金属塩が含まれている為、熱インクジェット記録方法では熱発生部表面にコゲーションを生成し、記録特性が低下するという問題がある。

【0010】第3に挙げた例は、紙のサイズ度を下げることによって、高速定着、フェザリング及びブリーディングを抑制する方法である為、インク滴の紙への浸透が過大となり発色性に劣るという問題がある。更に、第4に挙げた例では、CMC以上の界面活性剤を用いる為、定着時間は短縮されるものの、第3の例と同様に紙への

インクの浸透量が大きくなり、発色性に劣るという問題がある。

【0011】又、第5に挙げた例では、インクに微粒子を添加しただけであるので、単色での効果は得られるものの、カラー記録においてはブリーディングが発生する。更に、被記録材への格別な付着力がないので画像の堅牢性に劣るという問題もある。又、アニオンの安定化させたものでは、安定分散するpH領域が狭く、染料の選択範囲が小さいという問題もある。又、記録ドットの紙上での広がり小さく、必要な光学濃度（O.D.）が得にくいという欠点もある。又、高速記録に必要な定着時間の短縮という点では、従来の画像形成手段と同様に、定着が蒸発及び浸透にのみ依存している為、効果が少ない。

【0012】又、第6に挙げた例では、油性染料を含み、非イオン性安定剤が結合したポリマーを分散させたインクでは、染料の選択範囲が拡大するものの、上記と同様に蒸発と浸透に依存する定着機構によるものであるから、定着時間の短縮には効果が少ないという問題がある。又、異なるカラー間の混色（ブリード）についても隣接ドット間で定着に時間がかかる為、不利である。更に、別の例であるポリマーコア／シリカシェル構造の分散インクでは、顔料の分散安定性という点では優れているが、色材の紙表面での凝集に特別の手段を持たない為、画像濃度が充分ではないという問題がある。又、上記と同様に、蒸発と浸透に依存する定着機構によるものであるから、定着時間の短縮には効果が少なく、ブリーディングの問題がある。

【0013】従って、本発明の目的は、記録ドットの発色性等の記録特性を低下させることなく、普通紙記録におけるカラーブリーディングを解消し、記録ドットのエッジをよりシャープにし、且つ高品位な記録画像を得ることが出来る水性インクセット、これを用いたインクジェット記録方法及び機器類を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、色材と液媒体とを含む液組成物からなる色相が異なるインクを少なくとも2種類含む水性インクセットにおいて、液媒体に不溶性の微粒子を含み、少なくとも1色のインク中にポリアクリル酸又はポリメタクリル酸が含まれ、且つ他の色のインク中に該ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸と混合されてゲルが生成される高分子材料が含まれていることを特徴とする水性インクセット、これを用いたインクジェット記録方法及び機器である。

【0015】

【作用】本発明で用いるポリアクリル酸又はポリメタクリル酸（以下、ポリ（メタ）アクリル酸と略記する）は、弱解離のアニオン性基であるカルボン酸を含有する水溶性高分子であり、これらの高分子材料は、他の水溶

性高分子材料と反応してゲルを生成する。この場合の反応は、多官能基化合物である高分子同士の反応である為、生成する物質が高分子鎖の架橋を伴うという特徴がある。得られる架橋物は場合によっては繊維状のゲルになったり、極めて増粘したりする。更にこれに液媒体に対し不溶性の微粒子を添加しておけば、繊維状物質中に無数の微粒子が凝集することになる。本発明者らは、従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、上記の反応が画像の定着性を高めインクのブリーディング防止手段として、更には、記録ドットのエッジをシャープにする手段として極めて有効であることを知見して本発明を完成した。

【0016】

【好ましい実施態様】以下、本発明の好ましい実施態様を挙げて本発明を詳細に説明する。本発明の水性インクセットは、色材と液媒体とを含む液組成物からなる色相が異なるインクを少なくとも2種類含む水性インクセットであって、液媒体に対して不溶性の微粒子を含み、少なくとも1色のインク中にポリアクリル酸又はポリメタクリル酸が含まれ、且つ他の色のインク中に該ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸と混合されてゲルが生成される高分子材料が含まれていることを特徴とする。

【0017】本発明で用いるポリ(メタ)アクリル酸は、上記した様に、弱解離のアニオン性基であるカルボン酸を含有する水溶性高分子であるが、本発明においては、分子量2,000~100,000程度のものを使用するのが好ましい。勿論、本発明は、何らこれに限定されるものではない。これらの高分子材料は、他の水溶性高分子材料と反応してゲルを生成する。この場合の反応は、多官能基化合物である高分子同士の反応である為、生成する物質が高分子鎖の架橋を伴い、得られる架橋物は場合によっては繊維状のゲルとなる。本発明では、インク中に、液媒体に対して不溶性の微粒子が添加されている為、この繊維状物質中に無数の微粒子が凝集する。この結果、記録ドットのエッジがシャープになり、ゲル化が促進されて画像の定着性が高まる。

【0018】本発明で使用する微粒子としては、液媒体に不溶性の微粒子であればいずれのものも好ましく用いられるが、好ましくは、シリコーン変性アクリル酸エステル系のコロイダルディスパーション微粒子等の造膜性のあるもの、より好ましくは、微粒子表面に反応性基を導入した表面変性可能なコア/シェル構造の微粒子を用いるのが好ましい。即ち、微粒子表面に反応性基を導入し表面変性可能なコア/シェル構造とすることによって、他の少なくとも1色のインク中に含有される高分子と結合性を有し、ゲル化と微粒子の凝集とをドット境界で促進させ、ブリーディングを一層防止することが可能となる。又、被記録材へ定着させた後に、適度な付着力を与えることが可能である為、記録画像の堅牢性を発揮させることが出来る。

【0019】コア/シェル構造の微粒子の具体的なものとしては、コアがスチレン・ジビニルベンゼン等の高架橋度を有するポリマーで、シェルが表面変性可能な構造を有する有機微粒子からなるものがある。表面変性することにより、後述する高分子化合物に対して結合性を有する反応性基の導入が可能になる。この際の反応性基としては、イオン性基、環状構造基、多重結合含有基等が挙げられ、具体的には、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、エポキシ基、アミド基、ヒドロキシメチル基、イソシアネート基及び酸無水物等が有用である。又、本発明で使用する微粒子の粒子径は出来るだけ小さいものが好ましいが、あまり小さくなり過ぎると粒子同士の凝集が避けられなくなる。そこで、本発明で用いる微粒子の好適な粒子径としては、直径が15~100nm程度のものを用いる。100nm以上では分散安定性が低下し、インクの保存性に問題が生じるので好ましくない。

【0020】本発明で使用されるポリ(メタ)アクリル酸と混合されてゲルを生成する高分子材料としては、分子構造中に、親水性の水酸基、エーテル酸素、アミド基、エステル基等を有する材料を広範に使用することが可能である。この様な高分子材料として、特に、ポリエチレンオキサ이드、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド共重合体、ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド-ポリエチレンオキサイド共重合体、ポリアクリルアミド、ポリ-N-アルキルアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、メチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース等が、本発明において好適に用いられる。

【0021】本発明の水性インクセットを使用した場合におけるブリーディング防止機構について以下に具体的に説明する。まず、黒色インク(色B)として、コア/シェル微粒子分散液(コア:スチレン・ジビニルベンゼン、シェル:水酸基変性;粒子径18nm)が5%、分子量20,000のポリエチレンオキサイドが10%溶解されたものに、黒色染料を加えたものを用い、黄色インク(色A)として、シリコーン/アクリル酸エステル分散液(コロイダルディスパーション:粒子径38nm)5%と、分子量60,000のポリメタクリル酸が10%溶解されたものに、黄色染料を加えたものを夫々調製する。このインクを、典型的なインクジェットカラープリンタ(キヤノン製BJC-600)に充填し、図7に示す様なブリーディングテストパターンをゼロックス4024紙へ記録する。図中に点線で示した様に、ブリーディングのレベルを5段階に分けて、2色境界部(矢印の線)から混色込みがどの線の位置まで発生するかを観察し、これをブリーディングのレベルとして5段階評価した。評価基準としては、境界線から1ドットライン以内でブリーディングが止まっている場合を5と

し、以下どのラインまでブリーディングが発生したかにより、4、3、2、1と評価する。

【0022】その結果、本発明のインクを使用した場合の記録画像について評価すると、ランク4〜5で、目視ではブリーディングが確認しづらかった。又、2色の境界部を拡大して観察すると、高分子材料同士の反応によって繊維状のゲルが生成されており、該繊維状物質中に無数の微粒子が凝集してブリーディングが抑制されていた。又、記録速度を更に上げて、高分子材料同士の反応である為、部分的な反応であっても高分子全体のみかけの分子量増大による増粘効果で充分ブリーディングは抑制されることが判明した。

【0023】そこで、本発明者らは、上記のポリエチレンオキサイド以外に、ポリ(メタ)アクリル酸と混合してゲル化する水溶性高分子について種々検討を行った。その結果、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド共重合体、ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイドポリエチレンオキサイド共重合体、ポリアクリルアミド、ポリ-N-アルキルアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルアミン、メチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース等多数の高分子材料も同様にゲル化することを見出した。

【0024】これらいずれの水溶性高分子も、ブリーディング防止の為にはある程度分子量が大きい方が効果が高い。一方、インクジェット記録用インクではインク粘度に制限があり、粘度が20mPa・s以下であることが望ましい為、上記の高分子材料の添加量にはおのずから上限がある。即ち、本発明で用いられる水溶性高分子の分子量は、好ましくは、2,000以上、より好ましくは、20,000以上のものを用い、又、この様な高分子材料のインク中への添加量を、0.01〜20wt%とするのが好ましい。尚、上記した様な種々の高分子材料は、単独で用いても混合して用いても効果は変わらない。又、本発明のインクに用いられるポリ(メタ)アクリル酸の分子量は、等モル混合として組み合わせた場合、水溶性高分子の分子量の30倍以下となる様にするのが好ましい。

【0025】本発明の水性インクの構成成分として使用することの出来る色材としては、アニオン性の色素イオンを形成する染料が好ましく、例えば、直接染料、酸性染料及び反応性染料等が好適である。具体的には、C.I. Direct Black 17、C.I. Direct Black 19、C.I. Direct Black 62、C.I. Direct Black 154、IJA 260、IJA 286、C.I. Food Black 2、C.I. Reactive Black 5、USP-5、053、495に記載の染料等のブラック染料、C.I. Direct Yellow 11、C.I. Direct Yellow 44、C.I. Direct Yellow 86、C.I. Direct Y

ellow 142、C.I. Reactive Yellow 2等のイエロー染料、C.I. Direct Red 227、C.I. Direct Red 52、IJR-016、C.I. 45100等のマゼンダ染料及びC.I. Acid Blue 15、C.I. Direct Blue 199、C.I. 42090、C.I. Acid Blue 9、C.I. Reactive Blue 5等のシアン染料を挙げることが出来る。これらの染料以外にも、可溶化基を減らして耐水性を高めたもの、溶解度をpHの変化に対して敏感にした特殊なグレードのもの等、いずれも本発明で使用する事が可能である。

【0026】又、顔料も本発明の効果に影響を与えないので使用され得る。即ち、カーボンブラック(三菱化成製のNo.2300、No.900、MCF88、No.33、No.40、No.45、No.52、MA7、MA8、#2200B、MA-100、コロニヤカーボン社製のRaven 1255、Raven 1060、キャボット社製のRegal 330R、Regal 660R、Moquil L、DEGUS社製のColor Black FW18、Printex 35、Printex U等)、カーボンブラックの表面を酸化処理、或いはプラズマ処理したもの、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、フタロシアニン系顔料、イソインドリノン系高級顔料、キナクリドン系高級顔料、ジオキサンバイオレット、ベリノン・ベリレン系高級顔料等の有機顔料、更に、群青(ウルトラマリン)、紺青(プルシアンブルー)、チタニウムイエロー、モリブデンレッド等の無機顔料を使用することが出来る。更に、上記顔料に分類される色材材料である染料を体質顔料に染めつけた、所謂、染色レーキも本発明の水性インクを構成する色材として使用可能である。

【0027】以上の様な構成の本発明の水性インクには、信頼性及び保存安定性等、より優れたインクジェット記録適性を付与する為に、次に挙げる様な、保湿剤、或いは溶解助剤を含有させてもよい。この様な材料として、1,2-エタングリコール、1,2-プロパングリコール、1,3-プロパングリコール、1,2-ブタングリコール、1,3-ブタングリコール、1,4-ブタングリコール、2,3-ブタングリコール、1,5-ペンタングリコール、1,7-ヘプタングリコール、2-メチル-2,4-ペンタングリコール、2-エチル-1,3-ヘキサングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、ジプロピレングリコール、2,2'-チオジエタノール、1,2,6-ヘキサントリオール等のアルキレングリコール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルホン等の非プロトン性極性溶媒、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエ

チレングリコールジブチルエーテル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、ホルムアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ソルビトール、ソルビット、ウレア、1,3-ビス(β-ヒドロキシエチル)ウレア等が挙げられる。

【0028】これらの添加剤のインク中における含有量は、インク全重量の1~30%の範囲とするのが好ましい。又、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等のアルキルアルコールを含有させると吐出性が向上し更に効果的である。これらのアルコール類は、インク全重量の1~10%の範囲で含有させることが好ましい。本発明においては、更に必要に応じて、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防かび剤及び酸化防止剤等の添加剤をインク中に含有させることも可能である。

【0029】以上の様に本発明のインクは、インクジェット記録に用いられる際、優れた効果が発揮される。本発明で使用するインクジェット記録方法としては、所期の目的を達成し得ればいずれのものでもよいが、例えば、インクに力学的エネルギーを作用させ液滴を吐出する記録方法、及びインクに熱エネルギーを加えてインクの発泡により液滴を吐出する記録方法があるが、これらのインクジェット記録方法に本発明のインクを使用するのが特に好適である。

【0030】上記の記録方法のうち、先ず、第一に、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部であるヘッドの構成例を、図1及び図2に示す。図1は、インク流路に沿ったヘッドの断面図であるが、これについて以下に説明する。ヘッド1は、インクを通す流路(ノズル)2を有するガラス、セラミック、シリコン又はプラスチック板等と、発熱素子基板3とを接着して得られる。該発熱素子基板3は、酸化シリコン、窒化シリコン及び炭化シリコン等で形成される保護層4、アルミニウム、金及びアルミニウム-銅合金等で形成される発熱抵抗体層6、熱酸化シリコン又は酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層7、及び、シリコン、アルミニウム又は窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成される基板8より構成されている。

【0031】上記の様な構成を有するヘッド1の電極5にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板3の、hで示される領域が急速に発熱する為、この表面に接しているインクに気泡が発生し、その発生する圧力でメニスカス10が突出し、インクがヘッド1のノズル2を通して吐出し、オリフィス11より球状の記録小液滴12となり、被記録材13に向かって飛翔する。図2に、図1に示したヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド断面図である。

【0032】図4に、上記ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は、記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。又、62は記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0033】上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続(不図示)している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0034】51は被記録材を挿入する為の給紙部、52は不図示のモーターにより駆動する紙送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。

【0035】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの

移動経路中に突出する様に移動する。

【0036】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド65が記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0037】図4は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す図である。ここで、40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本発明にとって好ましい。

【0038】本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図5に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図5において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。

【0039】インク吸収体の材料としては、ポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。又、インク吸収体を用いずに、インク収容部が内部にバネ等を仕込んだインク袋である様な構造であってもよい。72は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、図2に示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0040】次に、本発明で使用するインクジェット記録装置の第2のものとしては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置された圧電材料と導電材料とからなる圧力発生素子と、該圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、且つ印加電圧により圧力発生素子を変位させてインクの小液滴をノズルから吐出させる形態のオンデマンドインクジェット記録ヘッドを

有する装置を挙げることが出来る。

【0041】上記の様な記録装置の主要部である記録ヘッドの構成例を図6に示したが、ヘッドは、インク室（不図示）に連通したインク流路80と、所望の体積のインク滴を吐出する為のオリフィスプレート81と、インクに直接圧力を作用させる振動板82と、該振動板82に接合され電気信号により変位する圧電素子83と、これらの圧電素子83、オリフィスプレート81及び振動板82等を支持固定する為の基体84とから構成されている。図6において、インク流路80は感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート81は、ステンレス、ニッケル等の金属に電铸或いはプレス加工による穴あけ等により設けられた吐出口85が形成され、振動板82は、ステンレス、ニッケル及びチタン等の金属フィルム、或いは高弾性樹脂フィルム等で形成されており、圧電素子83は、チタン酸バリウム又はPZT等の誘電体材料で形成されている。

【0042】以上の様な構成の記録ヘッドは、圧電素子83にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子に接合された振動板82を変形させてインク流路内のインクを垂直に加圧し、インク滴をオリフィスプレートの吐出口85より吐出、記録を行なう様に動作する。かかる記録ヘッドは、図3に示したものと同様な記録装置に組み込まれて使用される。又、記録装置の細部の動作は前述したと同様に行なうもので差しつかえない。

【0043】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、表中のインク組成は、特に断わりがない限り重量%である。ポリ（メタ）アクリル酸等の高分子化合物は、適切な濃度（5～20%）の水溶液として予め作成しておき、この水溶液に微粒子分散液を所定量加え、4時間以上充分に攪拌して高分子/微粒子分散液とした。次に、色材に染料を用いる場合は、この様にして作製した高分子/微粒子分散液に、染料水溶液、保湿剤及び溶解助剤を順次添加し、必要に応じて界面活性剤、pH調整剤等の添加剤を加えるのが好ましい。又、色材に顔料を用いる場合は、予め所定の顔料を適切な分散剤水溶液に分散し、この分散液を上記の高分子/微粒子分散液に加え、必要に応じて保湿剤及び溶解助剤を添加するのが好ましい。表1に、本発明のインクに使用し得る高分子材料の名称/入手先、分子量を記載した。又、微粒子分散液の性状を表2に示す。

【0044】

表1 実施例及び比較例で使用した高分子材料

ポリマー 記号	ポリマー名称	製造元/商品名	分子量
A	ポリメタクリル酸	三洋化成工業 (株)	60,000
B	ポリエチレンオキサイド	和光純薬 (株)	20,000
C	ポリエチレンオキサイドーポリ プロピレンオキサイドーポリエ チレンオキサイド共重合体	三洋化成工業 (株) / ニューボール PB75	23,000
D	ポリアクリルアミド	三洋化成工業 (株)	50,000
E	ポリ-N-イソプロピルアクリ ルアミド	三洋化成工業 (株)	50,000
F	ポリビニルピロリドン	キシダ化学/K-30	40,000
G	ポリビニルメチルエーテル	三洋化成工業 (株)	50,000
H	ポリビニルアルコール	和光純薬 (株)	66,000
I	ポリ酢酸ビニル	三洋化成工業 (株)	80,000
J	ポリビニルアセタール	積水化学 (株) / エスレック	50,000
K	水溶性メチルセルロース	ダウケミカル (株) /メトセル A-15C	40,000
L	ヒドロキシプロピルセルロース	信越化学 (株) / HPC-MF	40,000

【0045】

20 表2：実施例で使用する微粒子分散液の性質

品名	微粒子タイプ	粒子径 (nm)	固形分 (%)	pH
SX986A	アクリル酸エステル	35	35	7.5
SX986B	アクリル酸エステル	35	36	7.1
SX8352	シリコーン/アクリル酸エステル	38	35	7.5
SX8353	シリコーン/アクリル酸エステル	38	35	6.9
S2467	コア：スチレン・ジビニルベンゼン シェル：-COOH 変性	18 (シェル5nm)	8	8.0

※製造元はすべて日本合成ゴム株式会社

【0046】実施例1～12

次に、表1に示した高分子材料と、表2に示す微粒子分散液を用いて、表3～表4に示した組成からなる各種黒色インクBk1～Bk12、及び表3に示した組成からなる黄色インクY1及びY2を夫々作製した。そして、これらのインクを組み合わせ使用して、実施例1～実

施例12のインクセットを夫々作製した。各インクの作製方法としては、表3に示した組成となる様に各成分を混合して6時間攪拌後、0.45μmのメンブレンフィルターにて吸引濾過し、実施例1～実施例12で使用するインクを夫々作製した。

【0047】

表3 実施例で使用する黒色インクの組成成分

15		16											
組成	インク 番号	Bk1	Bk2	Bk3	Bk4	Bk5	Bk6	Bk7	Bk8	Bk9	Bk10	Bk11	Bk12
		FB2*	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		
	カーボン** ブラック											3.0	3.0
	スチレン*** マレイン酸 ポリマー											0.6	0.6
	DEG	10.0	10.0	10.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	15.0	15.0	15.0
	IPA	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0	2.0
	尿素	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0					2.0	
	アセチレ**** ノールEH	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0				
微粒子 (表2)	種類	SX 986A	SX 986A	SX 986A	SX 8353	S 2467	SX 986A	SX 986B	SX 8352	SX 8353	S 2467	S 2467	S 2467
	添加量	2.0	3.0	5.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0
ポリ マー (表1)	種類	B	C	D	E	F	C F	G	H	I	J	K	L
	添加量	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	夫々 1.5	3.0	5.0	2.0	3.0	2.0	2.0
	純水	77.8	76.8	74.8	70.5	70.5	70.5	72.5	67.0	71.0	77.0	74.4	76.4

*: FB2は、C. I. Food Black 2染料の略号。

** : カーボンブラックは、三菱化成(株)製 MA-100使用。

*** : スチレンマレイン酸ポリマーは、顔料分散剤であり、酸価70、分子量50,000使用。

**** : アセチレノール100は、川研ファインケミカル(株)製の界面活性剤。

尚、微粒子の添加量は分散液としての添加量であり、ポリマーの添加量は固形分としての添加量である。

【0048】表4

実施例で使用する黄色インクの組成

インク番号		Y1	Y2
組成	Y1	Y2	Y2
DY86*	3.0		
DY142**		3.0	
DEG	10.0	10.0	
IPA	2.0	2.0	
尿素	2.0	2.0	
アセチレノール	0.2	0.2	
微粒子 (表2)	種類	S2467	S2467
	添加量	2.0	2.0
ポリマー (表1)	種類	A	A
	添加量	3.0	3.0
純水	79.8	79.8	

*: DY86は、C.I.Direct Yellow 86染料の略号。

** : DY142は、C.I.Direct Yellow 142染料の略号。

尚、微粒子の添加量は分散液としての添加量であり、ポ

リマーの添加量は固形分としての添加量である。

【0049】比較例1～比較例4

比較例として、本発明のインクを構成する特定の高分子材料及び微粒子を含有しない、表5の組成を有する比較例で使用される黒色インクRef1～Ref4及び黄色インクRef5を作製した。そして、これらのインクを組み合わせて使用して比較例1～比較例5のインクセットを夫々作製した。これらのインクセットを使用して、後述する評価項目についてインクとしての性能評価を行った。

【0050】

表5：比較例のインクセットについて評価結果

インク番号		Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Ref5
組成	Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Ref5	Ref5
FB2	3.0	3.0	3.0			
カーボンブラック				3.0		
スチレンマレイン酸ポリマー				0.6		
DY86					3.0	
DEG	10.0	20.0	20.0	20.0	10.0	
IPA	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
尿素	2.0	2.0			2.0	
アセチレノールEH	0.2	0.5	0.5	1.0	0.2	
純水	82.8	72.5	74.5	73.4	82.8	

【0051】

【評価】上記で得られた本発明の実施例1～実施例12のインクセット、及び比較例1～比較例5のインクセットの各々について、性能評価を行なった。インクの性能評価項目としては、①ブリーディング、②光学濃度(OD値)及び③フェザリング3項目とした。いずれの評価

も、評価試験を温度23℃湿度60%の恒温試験室で行なった。又、記録装置としては、キヤノン（株）製BJC-600（解像度360dpi）を使用した。インクの供給は、夫々の専用インク容器に目的のインクを充填する方法を用いて行った。以下に各評価の方法及び評価基準について具体的に説明する。

【0052】① ブリーディング

図8に示した様な評価パターンを用意し、矢印の線で示した2色境界部から混色滲みがどの線の位置まで発生するかをブリーディングのレベルとし、ブリーディングを5段階で評価した。即ち、境界線から1ドットライン以内でブリーディングが止まっている場合を5とし、以下どのラインまでブリーディングが発生したかにより、評価を4、3、2、1とした。図8に示す様に、評価パターンは、A部はカラー地（例えば、本発明の実施例及び比較例では黄色地）B部は黒字パターンであり、2色の境界を矢印の線で示し、1ドットライン/1ドットスペースの間隔で破線で5ラインの記録がしてある。尚、この際、記録用紙は、Xerox4024紙（Lot No. P435-309-T03-AB）、NP-SK紙（Lot No. OKK107）を使用した。

【0053】② 光学濃度（OD値）

A4サイズ用の紙に、10mm四方の正方形のベタ部が5箇所あるパターンをプリントし、30分間以上経過後*

*のプリントサンプルについて光学濃度の測定を行なった。プリント画像内の5箇所（ベタ部）の濃度を、マクベス反射濃度計RD914にて測定し、その平均値をOD値とした。この際に使用した用紙は、評価項目①のブリーディングの場合で使用したのと同じである。尚、この際、記録用紙は、NP-SK紙（Lot No. OKK107）を使用した。

【0054】③ フェザリング

A4用紙（NP-SK紙）に36文字×30行からなる漢字を黒色インクで記録し、記録文書のエッジの尖鋭性を目視にて5段階で官能評価した。最高ランクを5とし、ランク5の基準用として、上記の評価用の文章と同じ書体で同じ用紙にレーザービームプリンタ（キヤノン（株）製LBP-A404E）を用いて記録したものを用意した。評価はランク数で行い、記録文字のエッジがシャープであり、LBPで記録したものと判別できないものを5とし、以下尖鋭性が劣るに従い、4、3、2、1と評価した。

【0055】評価結果

評価項目①のブリーディング及び②の光学濃度についての評価結果を表6に、評価項目③のフェザリングについての結果を表7に示した。

【0056】

表6：評価結果（①画像濃度、及び②ブリーディング）

実施例 番号 評価		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		Y1	Y2	Y1	Y2	Y1	Y2	Y1	Y2	Y1	Y2	Y1	Y2
黄色インク	種類	Y1	Y2	Y1	Y2	Y1	Y2	Y1	Y2	Y1	Y2	Y1	Y2
	OD値			1.03	1.01								
黒色インク	種類	Bk1	Bk2	Bk3	Bk4	Bk5	Bk6	Bk7	Bk8	Bk9	Bk10	Bk11	Bk12
	OD値	1.32	1.28	1.37	1.38	1.39	1.35	1.31	1.38	1.35	1.36	1.32	1.34
用紙		4024	NP	NP	NP	4024	NP	NP	4024	4024	NP	NP	4024
ブリーディングランク		4	5	4	4	4	5	5	4	4	4	3	3

表7 評価結果（③フェザリング）

黒色インク番号	Bk1	Bk2	Bk3	Bk4	Bk5	Bk6	Bk7	Bk8	Bk9	Bk10	Bk11	Bk12
評価3のランク	4	5	5	4	4	4	4	4	5	4	5	5

【0057】表6の結果により、本発明の実施例のインクはブリーディング抑制に優れた効果を示し、2色の境界は従来と比較して極めてシャープな画像と認識されるレベルにあった。又、表6の光学濃度測定結果においても、本発明のインクは微粒子とポリマーを添加してある為、過度の紙へのインク浸透が少なく、従来例より濃度が高い傾向にあることが判明した。

【0058】更に、表7に示したフェザリング評価結果では、いずれも記録ドットエッジでの不溶なインクの浸透が抑制されて、記録画像のエッジがシャープであり、従来インクを格段に上回っていた。尚、黒色インクBk

11及びBk12は色材に顔料を使用している為、記録紙へのインク浸透が染料インクより遅く、ブリーディング抑制が染料の場合より少し劣ると考えられる。但し、事実上いずれのインクも記録画像の品位は問題になるレベルではなかった。

【0059】

【発明の効果】以上説明した様に本発明によれば、高品位・高解像度記録の実現の為にブリーディングを満足出来るレベルまでに防止し、尚且つ、発色性も従来のインクによるものよりも優れ、更に、記録画像のエッジのシャープさがもたらされた。本発明のインクセットは、水

性インクである為、特に、インクジェット記録装置と組み合わせて使用することによって効果がより顕著に発揮される。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置の複数のノズルを有するヘッド部の一例。

【図3】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図4】インクカートリッジの一例を示す縦断面図である。

【図5】インクジェット記録ヘッドとインクカートリッジが一体である仕様の斜視図である。

【図6】圧電素子を用いたインクジェット記録ヘッドの縦断面図である。

【図7】ブリーディング評価用画像パターンである。

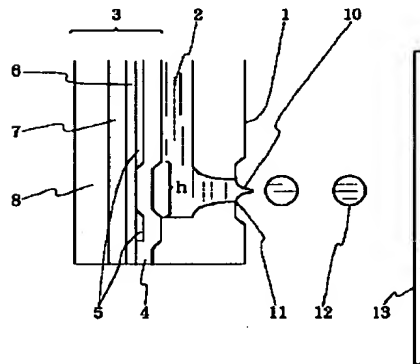
【符号の説明】

- 1：ヘッド
- 2：インクを通す流路（ノズル）
- 3：発熱素子基板
- 4：保護層
- 5：電極
- 6：発熱抵抗体層
- 7：蓄熱層
- 8：基板
- 10：メニスカス
- 11：オリフィス（微細孔）

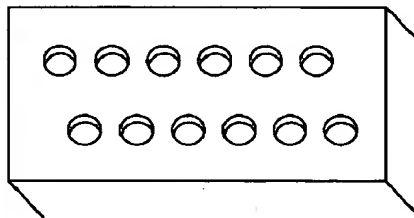
- * 12：インク小滴
- 13：被記録材
- 40：インク袋
- 42：栓
- 44：インク吸収体
- 45：インクカートリッジ
- 51：給紙部
- 52：紙送りローラー
- 53：排紙ローラー
- 10 61：ワイピング部材
- 62：キャップ
- 63：インク吸収体
- 64：吐出回復部
- 65：インクジェット記録ヘッド
- 66：キャリッジ
- 67：キャリッジガイド軸
- 68：キャリッジ駆動部
- 69：駆動用ベルト
- 70：記録ユニット
- 20 71：ヘッド部
- 72：大気連通口
- 80：インク流路
- 81：オリフィスプレート
- 82：振動板
- 83：圧電素子
- 84：基体
- 85：吐出口

*

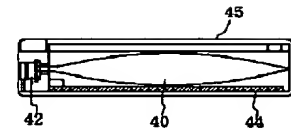
【図1】



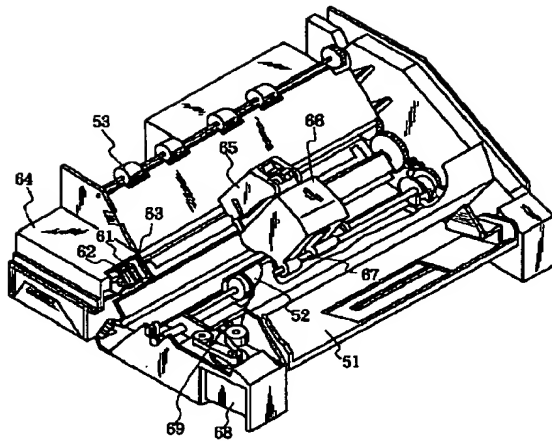
【図2】



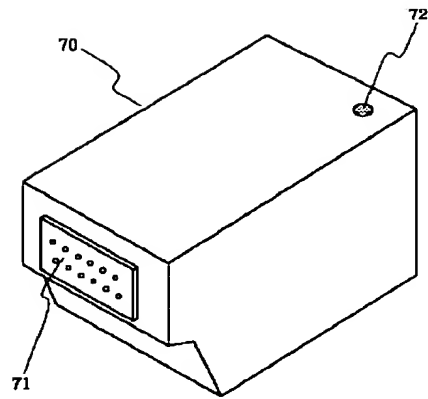
【図4】



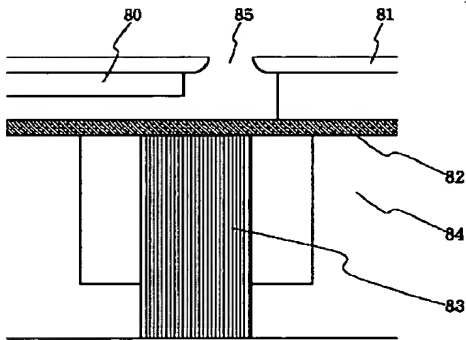
【図3】



【図5】



【図6】



【図7】

